Über Isobutylbiguanid und seine Verbindungen.

Von **Alois Smolka,**
Assistenten für Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1883.)

Anschliessend an die Arbeiten über die im hiesigen Laboratorium studirten alkylirten Biguanide ging ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Maly an die Untersuchung des Isobutylbiguanids als Repräsentanten eines Biguanids mit kohlenstoffreicherem Alkoholradikal:

$$C(NH_2)(=NH)-NH-C(=NH)-NH_2 \qquad C(NH.C_4H_9)(=NH)-NH-C(=NH)-NH_2\ [1]$$

Biguanid $= C_2H_7N_5$ Isobutylbiguanid $= C_6H_{15}N_5$.

Das Isobutylamin ist aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen worden und es mag hier der absoluten Reinheit des Productes Erwähnung geschehen.

Als Ausgangspunkt diente beim Studium dieser Verbindungen wieder das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer, das sich ebenso leicht wie die übrigen analogen Verbindungen nach der Methode von Herth[2] darstellen lässt und desshalb zunächst beschrieben werden soll.

---

[1] Wobei die wahrscheinliche, aber noch näher festzustellende Annahme gemacht ist, dass sich das Alkyl in einer NH_2-Gruppe befindet.

[2] Monatshefte für Chemie, I. 88.

Schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer,

$(C_6H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4$.

Zum Zwecke seiner Darstellung wurde eine Lösung von reinem Kupfervitriol mit soviel Isobutylamin (etwa von $20^0/_0$ Gehalt) versetzt, bis eine dunkelblaue, völlig klare Flüssigkeit resultirte. Etwas erschwert gestaltet sich diese Operation insoferne, als das zuerst gefällte Kupferhydroxyd zu einer vollkommenen Lösung eines grossen Überschusses an Isobutylamin bedarf.

Die Lösung des Kupfersulfats in Isobutylamin wurde nun nach bekannter Vorschrift mit Dicyandiamid gesättigt und theils bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, theils im geschlossenen Rohr einer Temperatur von beiläufig 100° C. ausgesetzt. Im letzteren Falle hatte sich nach Ablauf von fünf Stunden das Isobutylbiguanidkupfersulfat an den Wandungen des Rohres in Form eines dunkelrothen, körnigen Überzuges angelegt, während die Flüssigkeit eine rothviolette Farbe zeigte; gleichzeitig schied sich aber, wenn auch in geringer Menge, braunes Kupferoxyd aus, das indessen beim energischen Schütteln des Röhreninhaltes am Glase fest haften blieb. Die Ausscheidung von Kupferoxyd erfolgte jedesmal beim Erhitzen auf 100° C., gleichgiltig ob die Röhre bloss zur Hälfte oder möglichst angefüllt war, ob ein geringerer oder sehr grosser Überschuss an Amin angewendet wurde, — nur dann nicht, wenn Dicyandiamid stark vorwaltete.

Wird die Darstellung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so bedarf es zur Ausscheidung der Dauer von ungefähr acht Tagen und die Verbindung ist heller gefärbt.

Die Mutterlaugen wurden über Nacht in Eis gestellt; auch aus ihnen schied sich noch etwas Sulfat aus, und diese Ausscheidung zeigte die lichteste Farbe unter den drei verschiedenen Portionen.

Die einzelnen Portionen wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure stehen gelassen.

In Bezug auf die Darstellung bei höherer Temperatur wurde später noch gefunden, dass eine zwischen 50° und 60° C. gelegene Temperatur am vortheilhaftesten ist, denn in diesem Falle

erfolgt die Ausscheidung von reinem Isobutylbiguanidkupfersulfat schon innerhalb 10—12 Stunden. Immer aber bleibt das Product bedeutender dunkler gefärbt, als die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Verbindung. Aus den weiter unten angeführten Ergebnissen der Wasserbestimmungen, die in den verschiedenen Portionen ausgeführt wurden, erhellt, dass die verschiedene Farbe derselben einen verschiedenen, respective fehlenden Wassergehalt zur Bedingung hat.

Zur Ermittelung der quantitativen Ausbeute wurden 4 Grm. Dicyandiamid mit der erforderlichen Menge von Kupfervitriol und Isobutylamin behandelt;

sie gaben auf 60° erhitzt . . . 9·299 Grm. (wasserfreies) Salz;
aus der Mutterlauge schieden sich in der Kälte noch ab . . . 0·637 Grm. (wasserfreies) Salz.
Zusammen . . . . 9·936 Grm.

Nach der Bildungsgleichung:

$$2C_2H_4N_4+2C_4H_{11}N+CuSO_4=(C_6H_{14}N_5)_2Cu\,.\,H_2SO_4$$

sollten 11·271 Grm. wasserfreies Isobutylbiguanidkupfersulfat gewonnen werden; jene 9·936 Grm. stellen sonach 88·15% der theoretisch zu erhaltenden Menge dar.

Zu den nachstehenden Analysen dienten von verschiedenen Darstellungen herrührende, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. getrocknete Verbindungen.

1. 0·3175 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennung 0·3504 Grm. CO_2 = 0·09556 Grm. C und 0·1870 Grm. H_2O = 0·02077 Grm. H.

2. 0·1970 Grm. Substanz gaben 52·3 CC. N, entsprechend 0·05897 Grm. (Barometerstand = 729·8 MM., Temperatur = = 19° C.)

3. 0·5105 Grm. Substanz lieferten 0·2495 Grm. $BaSO_4$ = = 0·1028 Grm. SO_4.

4. 0·6975 Grm. Verbindung gaben 0·340 Grm. $BaSO_4$ = = 0·140 Grm. SO_4.

5. 0·5105 Grm. Substanz gaben 0·0845 Grm. Cu_2S = = 0·0675 Grm. Cu.

6. 0·6975 Grm. Substanz lieferten 0·1154 Grm. Cu_2S = = 0·09214 Grm. Cu.

In Procenten:

Wasserfreies schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	...30·42%	30·10%	—	—	—	—	—	30·10%
H	6·34	6·54	—	—	—	—	—	6·54
N	..29·57	—	29·93	—	—	—	—	29·93
SO_4	..20·28	—	—	20·14	20·07		—	20 10
Cu	..13·39	—	—	—	—	13·22	13·21	13·22

Wasserbestimmungen. Zu denselben ward die Substanz vorher über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht und dann bei 125° C getrocknet.

1. 0·57975 Grm. jener Verbindung, die sich aus der Mutterlauge in der Kälte (Eis) ausgeschieden hatte, verloren beim Trocknen 0·060 Grm. H_2O.

2. Von der Verbindung, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur bildete, wurden folgende drei Bestimmungen ausgeführt:

a) 0·7310 Grm. Substanz verloren bei 125° 0·0248 Grm. H_2O
b) 0·3280 " 0·0115
c) 0·5850 0·0210

3. Jene Substanz, die sich im Rohr bei 60° C. und darüber liegenden Temperaturen ausgeschieden hatte, enthielt nach zwei angestellten Versuchen bloss eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers.

Für eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4+3H_2O$ berechnet sich ein Wassergehalt von 10·24% (gefunden 10·35%), während $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4+$ $+H_2O$ 3·66% H_2O verlangt (gefunden im Mittel 3·50%).

Löslichkeitsbestimmung: 36·4345 Grm. Lösung von 18° C. hinterliessen nach dem Verdunsten 0·0095 Grm. (bei

125° C. getrockneten) Rückstand; es löst sich daher 1 Theil wasserfreien Salzes in 3834 Theilen Wasser, oder was dasselbe ist, 100 Theile Wasser von 18° C. lösen 0·26 Theile des wasserfreien Salzes. Alkohol und Äther lösen nichts.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer tritt zum Unterschiede von dem eigentlichen Biguanidkupfersulfat und den bis jetzt dargestellten alkylirten entsprechenden Verbindungen nur in Körnern und nie in Nadeln auf; es scheidet sich bei Temperaturen, die über 60° C. liegen, wasserfrei, bei gewöhnlicher Temperatur aus dem zu seiner Darstellung in einer concentrirten Lösung sich befindenden Gemenge von Kupfersulfat, Dicyandiamid und Isobutylamin mit einem Molecül Krystallwasser, — und endlich aus verdünnten Lösungen (wie sie die Mutterlaugen vorstellen) bei 0° C. mit drei Molekülen Krystallwasser aus. Die wasserfreie Verbindung ist carminroth, die einfach gewässerte rosenroth, das drei Molecüle Krystallwasser enthaltende Salz aber licht rosenroth gefärbt. Ihr Krystallwasser entlässt die Verbindung bei hinlänglichem Erhitzen auf 105—110° C. zwar vollständig, aber nur sehr langsam; verhältnissmässig rasch kann das Entwässern bei 125—130° C. erreicht werden. Eine Zersetzung findet selbst bei 140° noch nicht statt.

Salzsaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HCl + \frac{1}{2}H_2O$

Die Art seiner Darstellung war in dem Verhalten des Isobutylbiguanidkupfersulfats zu Chlorbaryum gegeben.

Das Sulfat wurde in Wasser suspendirt und mit der zur Umsetzung nöthigen Menge Chlorbaryum am Wasserbad erhitzt; in dem Maasse, als das rothe Sulfat verschwindet, scheidet sich an seiner Stelle schwefelsaurer Baryt aus, während die Flüssigkeit zugleich eine violette Farbe, zuletzt von prachtvoller Intensität, annimmt. Der ganze Process verläuft rasch und glatt und ist beendet, wenn der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt rein weiss ist und eine Probe des Filtrates mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gibt. Nach dem Abfiltriren vom Baryumsulfat wurde die violette Lösung des salzsauren Isobutylbiguanidkupfers am Wasserbade eingeengt und sodann zur Krystallisation hingestellt.

Analysen.

1. 0·2530 Grm. zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. getrockneter Substanz gaben 0·1517 Grm. AgCl und 0·0055 Grm. Ag = 0·0073 Grm. AgCl, zusammen 0·159 Grm. AgCl = = 0·03933 Grm. Cl.

2. 0·4586 Grm. Substanz gaben 0·2810 Grm. AgCl und 0·0075 Grm. Ag = 0·010 Grm. AgCl, zusammen 0·291 Grm. AgCl = 0·07198 Grm. Cl.

3. 0·4586 Grm. Substanz lieferten 0·0811 Grm. CuO = = 0·06475 Grm. Cu.

In Procenten:

Wasserfreies Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HCl$.

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	Mittel
Cl	15·83%	15·53%	15·70%	—	15·62%
Cu	14·14	—	—	14·12%	14·12

Wasserbestimmung. Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 125° C.

a) 0·2596 Grm. . . 0·005 Grm. H_2O,
b) 0·2580 . . 0·0055 H_2O,

oder im Mittel 2·03% H_2O. Für ein halbes Molecül Wasser verlangt die Rechnung 1·97% H_2O.

Eigenschaften. Das salzsaure Isobutylbiguanidkupfer krystallisirt in blass rosenrothen, mikroskopischen Nadeln, die sich manchmal zu halbkugeligen und nierenförmigen, von Mohn- bis zur Hirsekorngrösse variirenden Aggregaten vereinigen; die Oberfläche der sphärischen Gebilde zeigt unter der Loupe eine körnige, rauhe Beschaffenheit, — man könnte die Halbkugeln etwa mit winzigen Himbeeren vergleichen.

Bei 140° zersetzt sich das Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat noch nicht. In Wasser löst sich die Verbindung mit tief violetter Farbe auf; eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass sich 1 Theil des wasserfreien Salzes in 37·76 Theilen Wasser löst

oder: dass 100 Theile Wasser von 20° C. 2·65 Theile Substanz aufnehmen. In Alkohol ist die Verbindung unlöslich.

Legt man in die neutrale wässerige Lösung Zink oder Eisen, so wird das Kupfer quantitativ ausgefällt und in der Flüssigkeit befindet sich die salzsaure kupferfreie Base, das salzsaure Isobutylbiguanid.

Salpetersaures Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HNO_3$.

Die Darstellung geschah in der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Weise, nur dass hier selbstverständlich Baryumnitrat zur Anwendung kommen musste.

Analysen.

Da über die vorliegende Verbindung schon mit Rücksicht auf die Darstellungsweise kein Zweifel betreffs ihrer Zusammensetzung obwalten kann, so wurde die Salpetersäure bloss qualitativ nachgewiesen und eine Kupferbestimmung ausgeführt.

0·5680 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0902 Grm. CuO=0·072 Grm. oder 12·68% Cu. Für $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HNO_3$ berechnet sich der Kupfergehalt auf 12·65%.

Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht aufbewahrte Substanz verloren beim Trocknen bei 120° C. kein Wasser.

Eigenschaften. Nach dem Verdunsten im Vacuum bleibt das Salz in rosenrothen Krusten und kugeligen Aggregaten zurück, ähnlich dem Chlorhydrat. Beim Erhitzen am Platinblech verglimmt die Verbindung lebhaft, stösst nach Isobutylamin riechende Dämpfe aus und lässt schliesslich Kupferoxyd zurück. Im Wasser ist sie bedeutend schwieriger löslich, als das Chlorhydrat; denn ein Theil Salz löst sich erst in 73·15 Theilen Wasser von 26·5° C. oder 100 Theile Wasser von dieser Temperatur vermögen 1·37 Theile Substanz aufzulösen. Die wässerige Lösung ist violett.

Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$.

Behufs Darstellung der Kupferbasis wurde Isobutylbiguanidkupfersulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst

und mit Natronlauge versetzt. Es fiel ein rosenrother, sehr voluminöser Niederschlag heraus, der sich beim Kochen in Wasser mit rothvioletter Farbe löste. Aus der filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten das Isobutylbiguanidkupfer in Form von feinen, rosa gefärbten Nädelchen aus; sie wurden abgesaugt und nach dem Waschen mit kaltem Wasser über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht stehen gelassen.

Einfacher gestaltet sich die Darstellung der Kupferbase aus dem Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat oder dem Nitrat, wenn man dessen Lösung mit Natronlauge fällt.

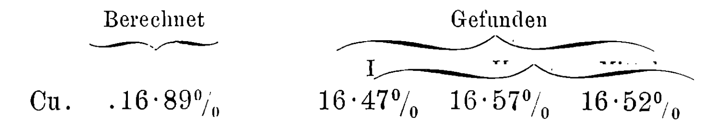
Analysen.

1. 0·3290 Grm. bei 120° getrockneter Substanz wurden in verdünnter HCl gelöst und mit Zink in einer Platinschale versetzt; es resultirten 0·0542 Grm. metallisches Cu.

2. 0·4225 Grm. Substanz gaben unter gleichen Umständen 0·070 Grm. metallisches Cu.

In Procenten berechnet:

Isobutylbiguanidkupfer $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$.



	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Cu.	16·89%	16·47%	16·57%	16·52%

Die über Chlorcalcium getrocknete Verbindung verlor beim Erhitzen auf 120° nur eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers; sie enthält daher kein Krystallwasser.

Eigenschaften. Das Isobutylbiguanidkupfer stellt nach dem Absaugen und Trocknen ein dichtes Gefilz seidenglänzender rosenroth gefärbter Nadeln dar, die sich in Wasser nur schwierig zu einer rothvioletten Flüssigkeit lösen; heisses Wasser nimmt davon etwas mehr auf. Beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bleiben kleine carminrothe Krystallkörner zurück. Bemerkenswerth ist die grosse Verwandtschaft der Verbindung zu Kohlensäure; dieser Umstand, wie überhaupt ihre starke Begierde sich mit Säuren zu verbinden, ferner die alkalische Reaction ihrer wässerigen Lösung, sowie endlich die Thatsache,

dass sie beim Kochen mit Salmiaklösung Ammoniak aus letzterer austreibt, stempeln sie zu einer kräftigen Base.

In verdünnter Salz- und Salpetersäure löst sich das Isobutylbiguanidkupfer mit Leichtigkeit auf; zuerst kommt es dabei zur Bildung des betreffenden Isobutylbiguanidkupfersalzes, beim Vorwalten der Säure findet jedoch Zerlegung statt, indem das Kupfer aus der Verbindung herausgelöst wird.

Die kupferfreie Basis und ihre Verbindungen.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$.

Um es darzustellen, hielt ich die Methode Rathke's,[1] des Entdeckers vom Biguanid, ein, die er zur Gewinnung des schwefelsauren Biguanids zur Anwendung brachte, säuerte aber nicht an

Schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer wurde mit Wasser fein verrieben, in ein Kölbchen gespült und am Wasserbade erhitzt, während ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff mehrere Stunden lang eingeleitet wurde. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelkupfer kam die klare Flüssigkeit behufs Concentration sowie Verjagung von Schwefelwasserstoff auf's Wasserbad und wurde schliesslich über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt.

Hier schieden sich grosse, wasserhelle Krystallblätter aus die nach einmaligem Umkrystallisiren lebhaft glänzende, durch sichtige Säulen darstellten.

Analysen.

1. 0·5675 Grm. völlig trockenes Sulfat gaben 0·3145 Grm. $BaSO_4$ = 0·1295 Grm. SO_4.

2. 0·3460 Grm. entwässerter Substanz lieferten 0·1950 Grm. $BaSO_4$ = 0·0803 Grm. SO_4.

Schwefelsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	Mittel
SO_4	.23·30%	22·82%	23·21%	23·01%

[1] Bericht der deutschen chem. Ges. 12, 777.

Wasserbestimmung.

1. 0·6053 Grm. Sulfat verloren bei 110° . 0·0359 Grm. H_2O.
2. 0·3726 . 0·0238 „

Eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$(C_6H_{15}N_5)_2.H_2SO_4+1\frac{1}{2}H_2O$$

verlangt 6·15% H_2O, während im Mittel gefunden wurden 6·16%.

Eigenschaften. Die wasserhellen, harten, stark glänzenden Krystalle lassen nach keiner Richtung eine Symmetrie erkennen, gehören daher dem triklinischen Krystallsysteme höchst wahrscheinlich an. Sie sind luftbeständig, verwittern im Exsiccator nicht, wohl aber, wenn auch langsam, im Vacuum über Schwefelsäure. Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Salz zunächst, dann bräunt es sich, bläht sich etwas auf, stösst weisse, stark nach Isobutylamin riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine leicht verbrennliche Kohle.

In Wasser ist es leicht löslich: 1 Theil krystallisirten Salzes löst sich in 3·8 Theilen Wasser von 16° C., oder: 100 Theile Wasser von 16° lösen 26·3 Theile Salz. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird von Alkohol gefällt.

Es wurde auch versucht, einen Alaun darzustellen, der an Stelle des Alkalisulfates Isobutylbiguanidsulfat enthält. Zu dem Zwecke wurde das letztere mit der erforderlichen Menge schwefelsaurer Thonerde zur Krystallisation hingestellt; die Lösung dunstete aber zu einer undeutlich strahligen Masse ein.

Auch nach der Überschichtung der wässerigen Lösung mit Alkohol wurden nur wenig und undeutliche Krystalle erhalten, die aber Thonerde und organische Substanz neben Schwefelsäure und viel Wasser enthielten, daher vielleicht einen Alaun darstellten.

Saures Isobutylbiguanidsulfat $C_6H_{15}N_5.H_2SO_4+1\frac{1}{2}H_2O$.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat wurde mit der erforderlichen Menge verdünnter titrirter Schwefelsäure versetzt, am Wasserbad etwas eingeengt und zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt; nach längerer Zeit krystallisirten grosse, wasserklare Blätter heraus.

Analyse:

0·2780 Grm. entwässerter Substanz gaben

0·2539 Grm. $BaSO_4$ = 0·1046 Grm. = 37·63% SO_4;
$C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4$ verlangt 37·65%

Wasserbestimmung: 0·3072 Grm. des exsiccatortrockenen Salzes verloren bei 110° C. 0·0290 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	9·57%	9·77%

Eigenschaften. Grosse, durchsichtige Tafeln, in Wasser bedeutend leichter als das neutrale Isobutylbiguanidsulfat löslich; die wässerige Lösung reagirt sauer und wird von Alkohol gefällt.

Neutrales Isobutylbiguanidchlorhydrat $C_6H_{15}N_5 . HCl$.

Die erwärmte Lösung des neutralen Isobutylbiguanidsulfats schied nach dem Versetzen mit der zum Umsatz nöthigen Menge von Chlorbaryum schwefelsauren Baryt aus; es wurde davon abfiltrirt, das Filtrat am Wasserbade concentrirt und dann krystallisiren gelassen.

Analyse:

0·2210 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·1580 Grm. AgCl und 0·0038 Grm. Ag = 0·005 Grm. AgCl, zusammen 0·1630 Grm. AgCl = 0·04032 Grm.

oder. . 18·24% Cl.
die Rechnung verlangt für $C_6H_{15}N_5 . HCl$. . 18·35% Cl.

Eigenschaften. Nach öfterem Umkrystallisiren stellt das neutrale salzsaure Isobutylbiguanid lange dünne, leicht zerbrechliche, glashelle Prismen vor, die kein Krystallwasser enthalten. Bei Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 7·791 Grm. der bei 16·5° C. gesättigten Lösung 2·2285 Grm. trockenen Rückstand; es löst sich daher 1 Theil des Salzes in 2·5 Theilen Wasser, oder: 100 Theile Wasser von 16·5° C. nehmen 40 Theile der Verbindung auf. Die Lösung besitzt

neutrale Reaction und wird von Alkohol nicht gefällt. Das neutrale Isobutylbiguanidchlorhydrat schmilzt bei 216° C.; am Platinblech schmilzt es, entwickelt dann weisse, nach Isobutylamin riechende Dämpfe und hinterlässt schliesslich wenig Kohle.

Saures Isobutylbiguanidchlorhydrat $C_6H_{15}N_5.2HCl$.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah auf zweierlei Art: ein Mal wurde das neutrale Chlorhydrat mit der erforderlichen Menge von Salzsäure versetzt; das zweite Mal diente das saure Isobutylbiguanidsulfat zu seiner Gewinnung, indem es in der bei der vorigen Verbindung beschriebenen Weise mit Chlorbaryum behandelt wurde. Nach dem Eindunsten am Wasserbade wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse.

0·5390 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·6598 Grm. AgCl und 0·0065 Grm. Ag = 0·0086 Grm. AgCl, zusammen 0·6684 Grm. AgCl = 0·16536 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.2HCl$	Gefunden
Cl	.30·87%	30·68%

Eigenschaften. Die wässerige Lösung krystallisirt sehr schwierig; aus Alkohol wird das Salz in wasserfreien Nadeln erhalten, die sich öfters zu federartigen Gebilden vereinigen. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt. An der Luft ist das Salz zerfliesslich; es reagirt sauer. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194° C.

Isobutylbiguanidplatinchlorid, $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4+H_2O$.

Die alkoholische Lösung des sauren Isobutylbiguanidchlorhydrates wurde mit überschüssigem Platinchlorid und Äther versetzt; da der dabei entstehende Niederschlag wieder verschwand, wurde das Ganze zur Trockene eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids wiederholt mit Äther geschüttelt, in Alkohol gelöst, wieder zur Trockene gebracht und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Analyse.

0.4804 Grm. der entwässerten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·1644 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt.	34·67%	34·22%

Wasserbestimmung. 0·497 Grm. der exsiccatortrockenen Substanz verloren bei 110° 0·016 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4+H_2O$	Gefunden
H_2O.	3·06%	3·22%

Eigenschaften. Aus Alkohol krystallisirt das Platindoppelsalz in gelben, vierseitigen, fächerförmig gruppirten Tafeln; die wässerige Lösung hinterlässt aus Nadeln bestehende, gelbe Krystallkrusten. In beiden Lösungsmitteln ist das Salz leicht löslich; auch von Äther wird es aufgenommen, aber bedeutend schwieriger, jedenfalls schwieriger als Platinchlorid. Das Krystallwasser entlässt es schwer und ist im trockenen Zustande sehr hygroskopisch.

Chromsaures Isobutylbiguanid $(C_5H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4+H_2O$.

Neutrales Isobutylbiguanidsulfat wurde in Wasser aufgelöst und mit überschüssigem neutralem Baryumchromat so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab. Der Process bedarf zu seinem Verlaufe längerer Zeit. Nach dem Erkalten und Filtriren zeigte das Filtrat keine Barytreaction, der Rückstand am Filter erwies sich als aus einem Gemenge von chromsaurem und schwefelsaurem Baryt bestehend.

Analyse.

0·2217 Grm. trockener Substanz gaben nach dem Glühen (unter Befeuchtung mit HNO_3) 0·0387 Grm. Cr_2O_3 = 0·0266 Grm. oder. 12·00% Cr.

$(C_6H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4$ verlangt 12·14% Cr.

Wasserbestimmung.

1. 0·2330 Grm. Salz verloren bei 110° 0·0103 Grm. H_2O;
2. 0·3160 0·0130

	Berechnet für $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2CrO_4+H_2O$	Gefunden I	II	Mittel
H_2O	4·00%	4·42%	4·11%	4·27%

Eigenschaften. Das neutrale Isobutylbiguanidchromat krystallisirt in reingelben, durchsichtigen, luftbeständigen Krystallen, welche dem äusseren Anscheine nach ähnlich mit den Formen des neutralen Isobutylbiguanidsulfats sind. In Wasser lösen sie sich leicht auf; die Lösung ist gelb und nimmt auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure eine orange Farbe an, wahrscheinlich in Folge der Bildung des sauren Chromats.

Neutrales oxalsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2C_2O_4$.

Äquivalente Mengen von oxalsaurem Baryum und neutralem Isobutylbiguanidsulfat setzen sich beim Kochen leicht und vollständig um; in kürzester Zeit lässt die filtrirte Flüssigkeit keine Spur von Schwefelsäure mehr erkennen. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Verdunsten des Filtrates erhält man das Oxalat rein.

Analyse.

0·3624 Grm. trockener Substanz gaben 0·5512 Grm. CO_2 = = 0·1503 Grm. C und 0·2646 Grm. H_2O = 0·0294 Grm. H.

In Procenten:

Oxalsaures Isobutylbiguanid $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2C_2O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	41·58%	41·47%
H	7·92 „	8·11 „

Eigenschaften. Das neutrale oxalsaure Isobutylbiguanid tritt in vierseitigen, durchsichtigen, wasserfreien Täfelchen auf,

die sich manchmal zu harten, rosettartigen Krystalldrusen vereinigen. Von Wasser wird ungefähr in derselben Menge wie das neutrale Isobutylbiguanid aufgenommen; die Lösung reagirt neutral.

Isobutylbiguanid $C_6H_{15}N_5 = C_2N_5H_6(C_4H_9)$.

Die freie Basis wurde erhalten, indem das neutrale Isobutylbiguanidsulfat mit titrirtem Barytwasser von der Schwefelsäure befreit wurde. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit ward ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt; zur Krystallisation konnte die Substanz nicht gebracht werden, sie stellt vielmehr einen dicken Syrup dar. Die wässerige Lösung des Isobutylbiguanids reagirt stark alkalisch; aus Ammonsalzen treibt sie Ammoniak schon bei ganz gelindem Erwärmen aus. Mit den meisten Salzen der Schwermetalle, sowie mit denen des Al, Mg, Ca, Sr und Ba gibt sie sofort Niederschläge der betreffenden Oxydhydrate, was namentlich bei den letztgenannten drei Metallen bemerkenswerth erscheint.

Aus der Luft zieht die Lösung begierig Kohlensäure an und erstarrt bald in Folge der Bildung ihres Carbonates zu zerfliesslichen Nadeln.

Betreffend die Constitution des Isobutylbiguanids wurde eingangs in der Fussnote die Annahme gemacht, dass sich das Isobutyl in einer NH_2-Gruppe des Biguanids befinde.

Das Verhalten der freien Basis gegen Chloroform bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge spricht für die Zulässigkeit jener Ansicht; denn beim Erwärmen des genannten Gemisches macht sich sofort Carbylamin durch den bekannten Geruch bemerkbar. Da nun das Auftreten des Carbylamins für Amine sehr charakteristisch ist, so erscheint es als nicht unwahrscheinlich, dass das Alkyl in einer Amid-, und kaum in einer Imid-Gruppe den Wasserstoff ersetzt.

Mit Sicherheit kann aus dieser Reaction gefolgert werden, dass sich das Isobutylbiguanid bei Einwirkung von concentrirten Alkalien in der Wärme zunächst in Isobutylamin und Dicyandiamid spaltet.

Bemerkungen über den chemischen Charakter des Isobutylbiguanidkupfers und des Isobutylbiguanids.

α) Das Isobutylbiguanidkupfer.

E. Drechsel[1] lenkte im October v. J. die Aufmerksamkeit auf das interessante Verhalten, welches die von B. Gerdes[2] bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden erhaltenen Ammonplatindiammoniumverbindungen zeigen. Er führt an, dass das Chlorid und Nitrat in Wasser leicht, die freie Basis aber darin nur sehr schwer löslich ist und dass die Lösungen der ersteren durch kohlensaures Natron, doppelt chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gypswasser, Kieselflusssäure, oxalsaures Ammon, unterschwefligsaures Natron und Ferrocyankalium gefällt werden — kurz, dass die Ammonplatindiammoniumverbindungen sich gegen Reagentien den alkalischen Erden, speciell den Barytsalzen, ganz analog verhalten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Salzen des Isobutylbiguanidkupfers und aus einigen Beobachtungen Emich's[3] die er am Äthylbiguanidkupfer machte, folgt mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das im Folgenden Gesagte auch auf die Kupferverbindungen der übrigen Biguanide vollgiltig anzuwenden sei.

Zunächst sollen hier die gefundenen Thatsachen registrirt werden:

Das Isobutylbiguanidkupfer ist eine in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösliche Substanz, deren Lösung alkalisch reagirt, aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und auch zu sonstigen Säuren ein lebhaftes Vereinigungsbestreben zeigt. Mit den Chloriden der gewöhnlichen Schwermetalle, des Aluminiums und Magnesiums gibt sie Niederschläge der betreffenden Hydroxyde. Schwefelsäure, Oxalsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Kohlensäure bringen bei vorsichtigem

---

1 Journ. f. pr. Chem. 26. 277.
Journ. f. pr. Chem. 26. 257.
3 Diese Monatshefte, IV. 399.

Zusatz in der Lösung der Kupferbasis rosenrothe Fällungen der entsprechenden Salze hervor; leichter lassen sich diese Niederschläge durch Zusatz von Salzen der genannten Säuren hervorrufen.

Erwärmt man die Kupferbasis mit Salmiaklösung, so wird Ammoniak in Freiheit gesetzt, das sich schon durch den Geruch sofort zu erkennen gibt.

Nach dem Angeführten lässt das Verhalten des Isobutylbiguanidkupfers eine gewisse Ähnlichkeit mit jenem des Barythydrats nicht verkennen.

Das Chlorhydrat und Nitrat der Kupferbasis sind in Wasser löslich, das Sulfat, Carbonat, Phosphat, Oxalat und Borat sind kaum löslich.

Das Isobutylbiguanidkupferchlorhydrat gibt daher die folgenden Reactionen:

1. Fixe Alkalien rufen sofort einen dicken, rothen Niederschlag der freien Kupferbasis hervor; beim Erwärmen findet vollkommene Lösung zu einer tief violetten Flüssigkeit statt, falls genug Wasser vorhanden war.

2. Ammoniak erzeugt keine Fällung.

3. Natriumsulfat, ebenso Gypswasser erzeugen einen licht rosenroth gefärbten Niederschlag vom Sulfat der Kupferbasis.

4. Natriumcarbonat fällt gleichfalls rosenroth gefärbtes Carbonat.

5. Natriumphosphat schlägt das licht rosenrothe Phosphat der Kupferbasis nieder.

6. Borsaures Natron erzeugt ebenfalls einen rothen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn concentrirte Lösungen beider Körper auf einander einwirken.

7. Unterschwefligsaures Natron fällt auch roth.

7. Kaliumchromat, ebenso Bichromat geben voluminöse gelbe Niederschläge.

9. Kieselfluornatrium bringt eine licht rosenrothe Fällung hervor.

10. Oxalsaures Kali fällt ebenso.

11. Ferrocyankalium erzeugt einen graugelben Niederschlag, der von verdünnten Säuren in der Weise zersetzt wird, dass braunes Ferrocyankupfer ungelöst zurückbleibt.

Von Säuren werden alle vorgenannten Niederschläge gelöst, respective zersetzt, indem sich die Säure mit dem Kupfer zu einem Salze vereinigt, während das alkylirte Biguanid ebenfalls ein Salz für sich bildet. Ammoniak und Ammonsalze lösen die Niederschläge bald leichter bald schwieriger zu blauen Flüssigkeiten auf.

In Zusammenfassung des Dargelegten kann behauptet werden, dass das Isobutylbiguanidkupfer einen ähnlichen Charakter als Basis besitzt, wie der Baryt.

Schliesslich darf nicht übersehen werden, dass das Isobutylbiguanidkupfer auch hinsichtlich seiner Werthigkeit mit dem Verhalten des Baryums in Einklang zu bringen ist; so wie dieses tritt es zweiwerthig auf und unterscheidet sich hierin wesentlich von der Gerdes'schen Platinbase.

Die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten beider zeigt sich endlich auch noch in dem Umstande, dass die Löslichkeit des Sulfats, Nitrates und Chlorhydrates in der aufgezählten Ordnung zunimmt, sowohl bei der Kupferbasis wie beim Baryt.

β) Das Isobutylbiguanid.

Das Isobutylbiguanid ist eine kräftige, das Ammoniak leicht austreibende Base; seine Salze sind durchwegs leicht oder sehr leicht löslich. Auch das Platindoppelsalz wird von Äther aufgenommen. Mit den meisten Metallsalzen erzeugt es Niederschläge der betreffenden Hydroxyde und fällt selbst jene von Ba, Sr und Ca. Diese Eigenschaft stellt das Isobutylbiguanid in seinen Reactionen den Alkalien nahe, und zwar am nächsten dem Natron, sofern die Base weder durch Platinchlorid noch Weinsäure gefällt wird.

Der erdalkaliartige Charakter der Kupferbase geht also durch Austritt von Kupfer in einen alkaliartigen über.
